

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-67337

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 C 1/36

1/015

1/035

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁)

(21)出願番号

特願平4-221565

(22)出願日

平成4年(1992)8月20日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 吉田 和弘

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【構成】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中の感光性ハロゲン化銀粒子が水溶性ロジウム塩(R h)及び水溶性イリジウム塩(I r)の存在下で調製され、R h / I r のモル比が100以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成。尚本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は塩化銀が80モル%以上であることが好ましい。

【効果】 明室取り扱いが可能でかつ返しにおける太らせのための、過露光照射に伴う濃度低下が少ないハロゲン化銀写真感光材料の提供。

RECENT AVAILABILITY COPY

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中の感光性ハロゲン化銀粒子が水溶性ロジウム塩(Rh)及び水溶性イリジウム塩(Ir)の存在下で調製され、Rh/Irのモル比が100以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 ハロゲン化銀粒子のハロゲン化銀組成において、塩化銀が80モル%以上であることを特徴とする  
10 請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、更に詳しくは、特に印刷製版分野等における明室で取り扱い可能なハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 近年印刷製版分野において省力化、合理化、作業環境改善のため、従来は暗室下で行なわれていたフィルムメーキング、いわゆる返し工程作業を明るい室内で行なうことが出来るよう明室で取り扱い可能な感光材料やプリンター等の機器が開発され、急速に普及してきた。

【0003】 このような明室で取り扱い可能なハロゲン化銀写真感光材料の製造方法としては、無機減感剤としてロジウム塩や、ビスマス塩を、塩化銀を主体とする乳剤に添加する方法が例えば特開昭56-125734号に開示されている。

【0004】 また有機減感剤を塩化銀を主体とする乳剤に添加する方法が良く知られている。例えばホトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photographic Sciense&Engineering)、Vol.18, No.5(1974)p475~485、特公昭45-17273号に開示されている。更に0.1~0.3μmの平均粒径をもつ塩化銀が主体で化学熟成を施さない乳剤に無機減感剤と有機減感剤と併用する方法が例えば特開昭59-157633号に開示されている。

また、印刷製版の分野では仕上がりの文字等の幅を太くするために部分的に過露光照射をして、画像を太らせる作業が行われることがある。しかし上記のようなハロゲン化銀写真感光材料では過露光照射をすると、いわゆるソーラリゼーション現象がおこり、濃度の低下を生じてしまうため不充分な性能となっていた。特に特開昭62-28603号に開示されているポリアルキレンオキサイド化合物やテトラゾリウム化合物など、ある種の化合物を含有するとソーラリゼーションが著しく起こり、性能を向上させるための障害となっていた。また上記特開昭62-28603号ではポリヒドロキシベンゼン化合物により改良することが開示されているが不充分であり、さらに改良が望

まれていた。

## 【0005】

【発明の目的】 上記のような問題に対し、本発明の目的は、明室取り扱いが可能かつ返しにおける太らせのための過露光照射に伴う濃度低下が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

## 【0006】

【発明の構成】 本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中の感光性ハロゲン化銀粒子が水溶性ロジウム塩(Rh)及び水溶性イリジウム塩(Ir)の存在下で調製され、Rh/Irのモル比が100以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成される。

【0007】 尚、本発明の乳剤中のハロゲン化銀粒子のハロゲン化銀組成において、塩化銀が80モル%以上であることが好ましい。

## 【0008】 以下、本発明について具体的に説明する。

【0009】 本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、水溶性ロジウム塩と水溶性イリジウム塩の存在下で調製される。水溶性ロジウム塩の量としてはハロゲン化銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、水溶性イリジウム塩の量としては $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ モルが好ましい。さらに水溶性ロジウム塩と水溶性イリジウム塩のモル比が100以上のときに本発明の効果が表れる。この比が100よりも少なくなるとソーラリゼーションの改良効果が不十分であるだけでなく写真性能が軟調化し、好ましくない。水溶性ロジウム塩または水溶性イリジウム塩の存在下で粒子を形成することは公知であり、添加量を多くすることで明室で取り扱える感度が得られることも公知であるが、水溶性ロジウム塩に少量の水溶性イリジウム塩を存在させるとソーラリゼーションが著しく改良させることができることは予期しない効果であった。

【0010】 本発明のハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀または塩沃臭化銀が用いられるが、いずれも塩化銀を少なくも80モル%含む必要がある。塩化銀が80モル%に満たないと明室下での取り扱いが困難となる。好ましくは塩化銀は90モル%以上である。

【0011】 本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよい、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

【0012】 ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結

晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内のpH,pAgをコントロールしつつ逐次同時に添加する事により生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

【0013】本発明のハロゲン化銀乳剤の平均粒子サイズは、明室下での取り扱いを容易にするために $0.2\mu m$ 以下であることが望ましい。

【0014】本発明の乳剤に使用される水溶性ロジウム塩及び水溶性イリジウム塩としては従来知られているものが任意に用いられ、代表的には $[Na_3RhCl_6]$ 、 $[K_3RhBr_6]$ 、塩化ロジウムアンミン錯体、ロジウムトリクロライド、 $[Na_2IrCl_6]$ 、 $[K_2IrCl_6]$ 、 $[(NH_4)_2IrBr_6]$ 等が用いられる。

水溶性ロジウム塩及び水溶性イリジウム塩の添加時期は、一般にはハロゲン化銀の生成時が特に好ましいがその後の任意の時期であることもできるし、分割して用いることもできる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料にはテトラゾリウム化合物を含有させることが好ましい。テトラゾリウム化合物の添加量としてはハロゲン化銀1モル当たり約1mg以上10gまで、好ましくは約10mg以上約2gまでの範囲で用いられるのが好ましい。

【0015】本発明において、テトラゾリウム化合物を感光材料中に用い、1-フェニル-3-ピラゾリドン系及びハイドロキノン系現像主薬を含む現像液を用いるとガンマ値をより向上させることができるので含有することが好ましい。テトラゾリウム化合物の例としては特開平2-3030号に記載された一般式〔II〕で表される化合物が挙げられる。

【0016】本発明の感光材料には、目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロジヤー第176巻I tem17643(1978年12月)および同187巻I tem18716(1979年11月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

添加剤種類 RD17643 RD18716

1. 化学増感剤 23頁 648頁右欄

2. 感度上昇剤 同上 40

3. 増白剤 24頁

4. かぶり防止剤および 安定剤 24~25頁 649頁右欄

5. 光吸収剤、フィルター 25~26頁 649右欄~

染料紫外線吸収剤 650左欄

6. 硬膜剤 26頁 651頁左欄

7. バインダー 26頁 同上

8. 可塑剤、潤滑剤 27頁 650右欄

9. 塗布助剤、表面活性剤 26~27頁 同上

10. スタチック防止剤 27頁 同上

本発明に係る感光材料は、種々の条件で処理することができる。処理温度は例えば現像温度50°C以下が好ましく、特に30°C前後が好ましく3分以内に終了することが一般的であるが、特に好ましくは2分以内が好結果をもたらすことが多い。また現像以外の処理工程、例えば水洗、停止、安定、定着、さらに必要に応じて前硬膜、中和等の工程を採用することは任意であり、これらは適宜省略することができる。

さらにもう、これらの処理は皿現像、枠現像などいわゆる手現像でも、ローラ現像、ハンガー現像など機械現像であっても良い。

【0017】本発明の感光材料の写真処理には、上記の他に公知のいずれの方法も用いることができる。

【0018】処理液には公知のものを用いる事ができ、処理温度は、18°Cより低い温度、18°Cから50°C、50°Cをこえる温度のいずれとすることも出来る。

本発明の感光材料には、目的に応じて銀画像を形成する現像処理(黑白写真処理)でも色素画像を形成すべき現像処理からなるカラー写真処理でもいずれでも適用する事が出来る。

【0019】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用される現像液としては、一般的なハロゲン化銀写真感光材料に用いられる現像液を用いることができる。これら現像液の現像主薬としては、ハイドロキノン、クロルハイドロキノン、カテコールの様なジヒドロキシベンゼン類や、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンの様な3-ピラゾリドン類があげられ、さらに又、N-メチル-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシンの様なバラアミノフェノール類、β-メタンスルホンアミドエステル、エチルアミノトルイジン、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミンの様なp-フェニレンジアミン類及びアスコルビン酸類などがあげられ、この様な現像主薬を1つ以上含む水溶液として使用される。他に現像液には亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、ヒドロキシリアルアミン、エチレン尿素の様な保恒剤、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等の様な無機塩の現像抑制剤、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール、5-ニトロペニツイミダゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-ニトロインダゾール、5-メチル-ベンゾトリアゾール、4-チアゾリン-2-チオノン等の様な1種以上の有機抑制剤、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ジエチルアミン-1-プロパノール、2-メチルアミノ-1-エタノール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、ジイソプロピルアミン、5-アミノ-1-ペンタ

ノール、6-アミノ-1-ヘキサノール等の現像促進効果を有するアルカノールアミン類、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、炭酸水溶液、リン酸水溶液等の現像液中でパッファー効果を持つパッファー剤、硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムの様な塩類、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシジアミン三酢酸ナトリウム等のキレート化効果による硬水軟化剤、グルタルアルデヒドの様な現像硬膜剤、ジエチレングリコール、ジメチルホルムアルデヒド、エチルアルコール、ベンジルアルコールの様な現像主薬や有機抑制剤の溶剤、メチルイミダゾリン、メチルイミダゾール、ポリエチレングリコール、ドデシルビリジニウムプロマイド等の現像調整剤等を添加して構成することができる。

## 【0020】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。尚、当然の事であるが、本発明は以下述べる実施例に限定されるものではない。

## 【0021】実施例 1

硝酸でpH3.0の酸性雰囲気下で下記組成の添加液A液及びB液をコトロールドダブルジェット法によりC液に添加し、平均粒径0.15μm、ハロゲン化銀組成が塩化銀98モル%、臭化銀2モル%の粒子Aを作成した。銀とハライドの混合後、6-メチル-4ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり600mg加え、その後水洗、脱塩した。

【0022】ついで、ハロゲン化銀1モル当たり60mgの6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えた後、塩化金塩酸及びハイボを添加し、55℃で化学増感した。化学増感後、安定剤として6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを600mg加えた。

さらに下記添加剤を加えて乳剤用塗布液を調製し、特開昭59-19941号の実施例1によるラテックス下引き処理を施し、かつ下記の組成のパッキング層及びパッキング保護層を重層塗布した厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに下記組成の乳剤保護層と同時重層塗布し、表1の試料を得た。粒子Aの調製における添加液B



## 〔乳剤層用塗布液添加剤〕

サボニン	100mg/m <sup>2</sup>
臭化カリウム	3mg/m <sup>2</sup>
テトラゾリウム化合物 (a)	50mg/m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼンスルфон酸ナトリウム	21mg/m <sup>2</sup>
ポリエチルアクリレートラテックス	1g/m <sup>2</sup>
5-メチルベンゾトリアゾール	10mg/m <sup>2</sup>
2-メルカブトベンゾイミダゾールスルファン酸	1mg/m <sup>2</sup>
ベンジルアセトフェニルオクタニウムクロライド	5mg/m <sup>2</sup>
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアシンナトリウム	25mg/m <sup>2</sup>

## 〔乳剤保護層組成〕

ゼラチン	1.14g/m <sup>2</sup>
------	----------------------

液をD液に、C液をE液に変えて同様な粒子Bを得た。

【0023】又、粒子Bの調製においてそれぞれ硝酸を添加しない液で添加液AとD液を定速添加でE液に15分間かけて添加し同様な粒子Cを得た。更に上記と同様に調製し、表1の試料を作成した。

【0024】銀付量はいずれも3.5g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0025】

A液	
純水	245ml
HNO <sub>3</sub> 量	pH 3を維持する
AgNO <sub>3</sub>	170g
B液	
ゼラチン	6g
純水	245ml
KBr	1.4g
NaCl	69g
水溶性ロジウム塩	表1の量
水溶性イリジウム塩	表1の量
C液	
ゼラチン	23g
純水	600ml
HNO <sub>3</sub>	pH3.0にする量
消泡剤	0.2g
D液	
ゼラチン	6g
純水	600ml
KBr	1.4g
NaCl	68g
水溶性ロジウム塩	表1の量
E液	
ゼラチン	23g
純水	600ml
HNO <sub>3</sub>	pH3.0にする量
消泡剤	0.2g
水溶性イリジウム塩	表1の量

(5)

特開平6-67337

7

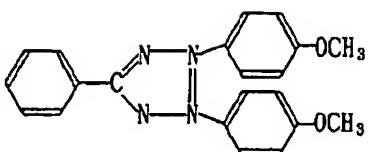
8

下記化合物(b)	32.7mg/m <sup>2</sup>
不定型シリカ	20mg/m <sup>2</sup>
本発明の化合物	表1に示す
クエン酸	5.4mg/m <sup>2</sup>
ホルムアルデヒド	7.15mg/m <sup>2</sup>
下記化合物(c)	100mg/m <sup>2</sup>

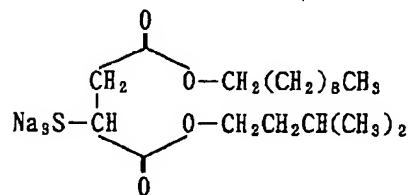
【0026】

【化1】

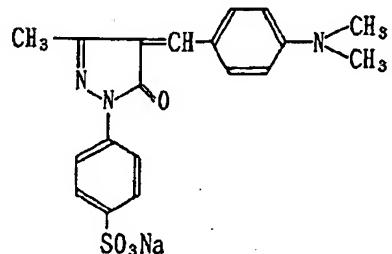
## 化合物(a)



## 化合物(b)



## 化合物(c)



【0027】

〔パッキング層〕

ラテックスポリマー: プチルアクリレート-ステレン共重合体

0.5g/m<sup>2</sup>

サボニン

200mg/m<sup>2</sup>

パッキング染料

【0028】

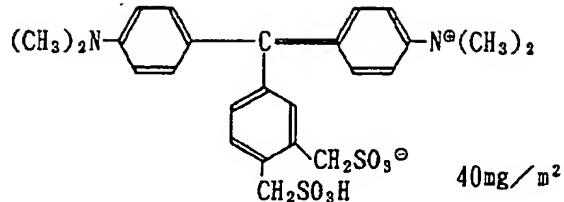
【化2】

(6)

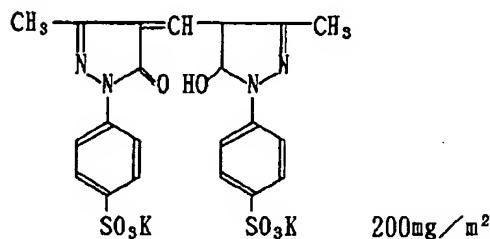
特開平6-67337

9  
(e)

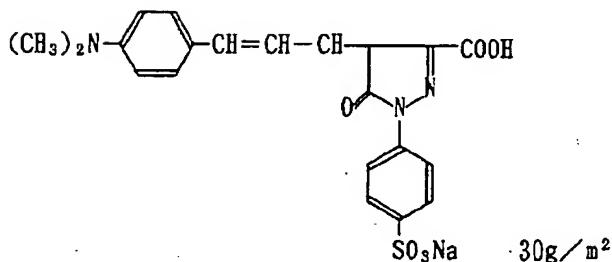
10



(f)



(g)



【0029】

オセインゼラチン	$2.0 \text{g}/\text{m}^2$
グリオキザール	$20 \text{mg}/\text{m}^2$
〔パッキング保護層〕	
ジオクチルスルホコハク酸エステル	$300 \text{mg}/\text{m}^2$
マット剤: メタクリル酸メチル(平均粒径 $4.0 \mu \text{m}$ )	$100 \text{mg}/\text{m}^2$
オセインゼラチン(等電点4.9)	$1.1 \text{g}/\text{m}^2$
弗素化ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	$50 \text{mg}/\text{m}^2$
グリオキザール	$10 \text{mg}/\text{m}^2$

〔過露光濃度低下試験法〕このようにして得られた試料を大日本スクリーン〔株〕製明室プリンターP-627FMを用いて50%の網点面積を有する返し網スクリーン(150線/吋)が、感光材料上で55%の網点面積となるような適性露光を試料に与えた時の黒化部の濃度との差を求める。差が大きい方が過露光を与えた場合の濃度の低下が大きい。

【0030】尚、処理は下記現像液及び定着液を用いて自動現像機GR-27(コニカ(株)製)で現像処理した。

【0031】結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

11

12

試料No.	粒子No.	水溶性ロジウム塩		水溶性イリジウム塩		過露光濃度低下 △D	備考
		化合物	量(モル/L/AgX1tN)	化合物	量(モル/L/AgX1tN)		
1	A	K <sub>3</sub> RhBr <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	—	—	0.55	比較
2	A	K <sub>3</sub> IrBr <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-4</sup>	0.54	"
3	A	K <sub>3</sub> RhBr <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-5</sup>	0.10	本発明
4	A	K <sub>3</sub> RhBr <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-7</sup>	0.08	"
5	B	K <sub>3</sub> RhBr <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-7</sup>	0.05	"
6	C	K <sub>3</sub> RhBr <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-7</sup>	0.05	"
7	C	Na <sub>3</sub> RhBr <sub>6</sub>	1.5×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	2.0×10 <sup>-7</sup>	0.04	"
8	C	塩化ロジウム アンミン錯体	1.5×10 <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-8</sup>	0.06	"
9	C	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	1.5×10 <sup>-3</sup>	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	5.0×10 <sup>-7</sup>	0.05	"
10	C	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	1.5×10 <sup>-3</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IrBr <sub>6</sub>	1.0×10 <sup>-6</sup>	0.04	"

[0033]

40

## 〔現像液処方〕

(組成A)

純水(イオン交換水)	150ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2g
ジエチレングリコール	50g
亜硫酸カリウム(55%W/V水溶液)	100ml
炭酸カリウム	50g
ハイドロキノン	15g
5-メチルベンゾトリアゾール	200mg
1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール	30mg

13

水酸化カリウム	使用液のpHを10.4にする量
臭化カリウム	4.5g
(組成B)	
純水(イオン交換水)	3ml
ジエチレングリコール	50g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	700mg
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	25mg
酢酸(90%水溶液)	0.3ml
5-ニトロインダゾール	110mg

現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順 10\*【0034】

に溶かし、1リットルに仕上げて用いた。

\*

(定着液処方)

(組成A)

チオ硫酸アンモニウム (72.5%W/V水溶液)	240ml
亜硫酸ナトリウム	17g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g
硼 酸	6g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2g
酢酸(90%W/V水溶液)	13.6ml

(組成B)

純水(イオン交換水)	17ml
硫酸(50%W/Vの水溶液)	4.7g

硫酸アルミニウム

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算含量が8.1%W/Vの水溶液) 26.5g定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順 水洗 常温 10秒  
に溶かし、1リットルに仕上げて用いた。この定着液のpHは 乾燥 50°C 15秒

約4.3であった。

【0036】

【0035】〔現像処理条件〕

(工 程)	(温 度)	(時 間)
現 像	35°C	15秒
定 着	35°C	10秒

【発明の効果】本発明により、明室取り扱いが可能でかつ返しにおける太らせのための過露光照射に伴う濃度低下が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。